

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 9月 5日

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第241410号

出 願 人
Applicant (s):

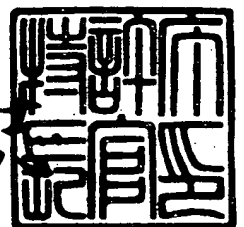
三菱マテリアル株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1998年 6月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 夫



出証番号 出証特平10-3050001

【書類名】 特許願

【整理番号】 M11X146P

【提出日】 平成 9年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/24

【発明の名称】 金属微粒子からなる透明導電膜とその形成用組成物

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 2 9 7 番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 林 年治

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 2 9 7 番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 岡 トモ子

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 2 9 7 番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内

【氏名】 西原 明

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081352

【弁理士】

【氏名又は名称】 広瀬 章一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000365

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9207954

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属微粒子からなる透明導電膜とその形成用組成物

【特許請求の範囲】

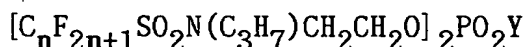
【請求項1】 水を含む有機溶媒中に一次粒子径が20 nm以下の金属微粒子0.20～0.50wt%が分散した分散液からなり、

該溶媒が、(1) フッ素含有界面活性剤を0.0020～0.080 wt%、および/または(2) 多価アルコールならびにポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体を合計0.10～3.0 wt%、含有することを特徴とする、金属微粒子含有導電膜形成用組成物。

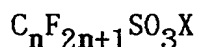
【請求項2】 金属微粒子がNi、Cu、Pd、Rh、Ru、Pt、AgおよびAuよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の微粒子である、請求項2記載の導電膜形成用組成物。

【請求項3】 不純物のFe含有量が0.0020～0.015 wt%である、請求項1または2記載の導電膜形成用組成物。

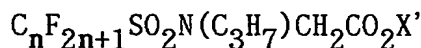
【請求項4】 フッ素系界面活性剤が、下記一般式：



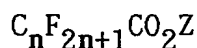
(n=7または8, Y=HまたはNH₄)、



(n=7または8, X=H, Na, K, Li またはNH₄)、



(n=7または8, X'=NaまたはK)、または



(n=7または8, Z=H, NaまたはNH₄)

で示される化合物から選ばれた少なくとも1種である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項5】 多価アルコールがエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、およびグリセリンよりなる群から選ばれ；ポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体がジエチレングリコール、ジプロ

ピレングリコール、およびこれらのモノメチルエーテルおよびモノエチルエーテルよりなる群から選ばれる、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項6】 透明基体上に、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物から形成された、全可視光透過率が60%以上の、金属微粒子質透明導電膜。

【請求項7】 250℃以上で熱処理された請求項6記載の透明導電膜。

【請求項8】 請求項6記載の金属微粒子質導電膜を下層とし、その上層にシリカ質皮膜がオーバーコートされている、低反射性の2層型透明導電膜。

【請求項9】 下層の膜厚が8～50 nm、上層の膜厚が10～150 nmである請求項8記載の透明導電膜。

【請求項10】 請求項8または9記載の2層型透明導電膜の上層の上に、さらにスプレー法で形成されたシリカ質微細凹凸層を有する、透明導電膜。

【請求項11】 透明基体が、ブラウン管、プラズマディスプレイ、ELディスプレイまたは液晶ディスプレイの画像表示部である、請求項8ないし10のいずれか1項に記載の導電膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラウン管や各種のディスプレイ装置の画像表示部といった透明基体に帯電防止性、電磁波シールド性、防眩性といった機能を付与するのに適した、金属微粒子からなる透明導電膜と、この透明導電膜を形成するための導電膜形成用組成物とに関する。

【0002】

【従来の技術】

ブラウン管（TV用およびディスプレイ用のCRT管）や、プラズマディスプレイ、EL（エレクトロルミネセンス）ディスプレイ、液晶ディスプレイといった各種ディスプレイ装置の画像表示部（スクリーン）を構成するガラスは、静電気により表面にほこりが付着し易く、また防眩性が不十分であるため、外部の光

や外部映像の映り込みにより画像が不明瞭になるといった問題点がある。さらに、最近ではブラウン管から出る電磁波の人体に対する影響が懸念されるようになり、低周波の漏洩電磁波に対する規格も各国で制定されるようになってきた。

【0003】

ほこりの付着や電磁波の漏洩を防止する対策として、帯電防止効果や電磁波シールド効果のある透明導電膜をスクリーン外面に形成する手段が採用できる。防眩性の付与手段として、スクリーンのガラス表面をフッ酸等を用いて微細凹凸処理して光を散乱させるノングレアー処理が行われてきた。しかし、ノングレアー処理は画像の解像度を悪化させ、視認性が低下するという問題がある。

【0004】

そのため、最近では高屈折率の透明導電膜の上に低屈折率の透明オーバーコート膜を形成した2層膜によって、帯電防止（ほこり付着防止）と映り込み防止の両方の機能を付与することが試みられている。このような2層膜では、高屈折率膜と低屈折率膜の屈折率差が大きければ、上層の低屈折率膜表面からの反射光が下層の高屈折率膜との界面からの反射光の干渉によって打ち消され、結果として防眩性が改善される。この透明導電膜の導電性が高い場合には、電磁波シールド効果も同時に付与される。

【0005】

例えば、特開平5-290634号公報には、Sbドープ酸化錫（ATO）微粉末を界面活性剤を用いて分散させたアルコール分散液をガラス基体に塗布し、乾燥して、高屈折率の導電膜を形成し、その上にフッ化マグネシウムを含有していてもよいアルコキシシランから形成されたシリカの低屈折率膜を形成することによって、反射率を0.7%まで低減させた2層膜が提案されている。

【0006】

特開平6-12920号公報には、基体上に形成した高屈折率層-低屈折率層の光学的膜厚 nd （ n ：膜厚、 d ：屈折率）をそれぞれ $1/2\lambda - 1/4\lambda$ （ λ =入射光の波長）とした場合に低反射性となることが記載されている。この公報によれば、高屈折率層はATOまたはSnドープ酸化インジウム（ITO）微粉末を含有するシリカ質の膜であり、低屈折率層はシリカ膜である。

【0007】

特開平6-234552号公報にもITO含有シリケート高屈折率導電膜-シリケートガラス低屈折率膜からなる2層膜が開示されている。

特開平5-107403号公報には、導電性微粉末とTi塩を含有する液を塗布して形成した高屈折率導電膜と低屈折率膜との2層膜が記載されている。

【0008】

特開平6-344489号公報には、ATO微粉末と黒色導電性微粉末（好ましくはカーボンブラック微粉末）とからなる、固形分が密に充填された高屈折率の第1層膜と、その上に形成したシリカ質の低屈折率膜とからなる、黒色味を帯びた2層膜が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ATOやITOといった半導体性の導電性粉末を使用した塗料型の導電膜形成用組成物から形成した透明導電膜では、電磁波シールド効果を生ずるよう低抵抗化することが一般に困難である。特に最近では、ブラウン管からの漏洩電磁波に対する規格がより厳しくなっているため、上述した従来技術では電磁波シールド効果が不十分なために対応が困難になっており、より低抵抗で電磁波シールド効果の大きい透明導電膜が求められている。

【0010】

スパッタリング等の気相法を採用すれば、電磁波シールド効果の高い透明導電膜が形成できるが、TVのように量産品を対象とする場合には、コスト面から採用しにくい。

【0011】

本発明者らは、ブラウン管の電磁波シールド性に対する最近の厳しい規格を考慮すると、ATOやITOといった半導体性の無機微粉末ではなく、より導電性が高い金属微粉末を含有する塗料型の導電膜形成用組成物の使用が望ましいと考え、金属コロイドと呼ばれるような金属微粒子を含有する分散液から、金属微粒子質の導電膜（金属微粒子膜）を試作してみた。

【0012】

その結果、一次粒子径が20 nm 以下の金属微粒子を使用し、膜厚を50 nm 以下に制限すれば、電磁波シールド性の付与に十分な低抵抗と、全可視光透過率が60 %以上とブラウン管の視認性を妨げない程度の可視光透過性とを備えた、金属微粒子膜が形成できることが判明した。

【0013】

金属それ自体は光反射性であって可視光を透過させない。しかし、一次粒子径が100 nm以下の微粒子は、可視光の最低波長の1/2より粒子径が小さくなるため、どのような物質でも可視光が透過するようになる。即ち、金属微粒子からなる膜でも透明性が出てくる。しかし、膜厚が厚くなると、金属微粒子の場合には散乱による反射が多くなり、透過光の割合が少なくなり、可視光透過率が低下する。そのため、金属微粒子質の導電膜において60%以上の全可視光透過性を得るには、膜厚は50 nm 程度が限界である。

【0014】

ところが、膜厚が50 nm 以下と超薄膜であることと、金属に固有の高屈折率により、スピコーターといった成膜性に優れた塗布方法を採用しても、膜のわずかな不均一性により、膜外観に色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラが生じる。これは、ITOやATOといった酸化物系の透明導電粉の微粒子を使用した場合には見られない現象である。

【0015】

一次粒子径が20 nm 以下という微細な金属微粒子は活性が非常に高いため、凝集傾向が極めて強く、分散液中ですぐに不均一に分布するようになる。そのため、上記の膜ムラが発生するようになる。この膜ムラは、後述するシリカ質オーバーコートを施しても非常によく目立ち、例えばブラウン管の画像表示部にこれが存在すると商品性がなくなる。従って、膜ムラの解消、即ち、成膜性の向上が、金属微粒子質の透明導電膜の商品化に当たっては是非とも必要であることが判明した。

【0016】

本発明は、この商品性に影響する膜ムラの発生を防止でき、しかも表面抵抗値

が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と低抵抗で、全可視光透過率が60%以上と可視光透過性も満足できる透明導電膜を形成することができる、金属微粒子を含有する導電膜形成用組成物と、この組成物から形成された金属微粒子質の透明導電膜、特に低反射性で防眩性に優れた透明導電膜を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決する目的で研究を重ねた結果、金属微粒子を分散させる分散媒がフッ素系界面活性剤および／または特定のアルコール系溶媒を少量含有していると、成膜性が向上し、色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラが目視では目につかない程度に軽減され、かつ透過性や導電性も良好な導電膜が形成されることを見出し、本発明に到達した。

【0018】

本発明は、水を含む有機溶媒中に一次粒子径が20 nm以下の金属微粒子0.20～0.50wt%が分散した分散液からなり、該溶媒が、(1) フッ素含有界面活性剤を0.0020～0.080 wt%、および／または(2) 多価アルコールならびにポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体を合計0.10～3.0 wt%、含有することを特徴とする、金属微粒子含有導電膜形成用組成物である。

【0019】

本発明はまた、(a) 透明基体上に上記組成物から形成された、全可視光透過率が60%以上の金属微粒子質の透明導電膜、(b) この金属微粒子質導電膜を下層とし、その上層にシリカ質皮膜がオーバーコートされている、低反射性の2層型透明導電膜、および(c) この2層型導電膜の上層の上に、さらにスプレー法で形成されたシリカ質微細凹凸層を有する透明導電膜、もまた提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の導電膜形成用組成物は、水を含む有機溶媒からなる分散媒中に、一次粒子径が20 nm以下の金属微粒子0.20～0.50wt%を分散させた分散液からなり、分散媒が下記(1) および(2) の一方または両方を含有している点に特徴がある。

- (1) フッ素含有界面活性剤0.0020~0.080 wt%、
- (2) ①多価アルコールならびに②ポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体から選ばれた少なくとも1種を合計で0.10~3.0 wt%。

【0021】

金属微粒子の金属種には特に制限はなく、1種でも、また2種以上の金属微粒子の混合物でもよい。導電膜の形成に用いるのであるから、導電性が良好な金属種が好ましい。適当な金属の例としては、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、W、Al、In、Zn、Pb、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Re、Pt、Ag、Au等が挙げられる。このうち、導電性や他の特性の点から好ましい金属は、Ni、Cu、Pd、Rh、Ru、Pt、Ag、およびAuである。

【0022】

金属微粒子には、P、B、C、N、Sなどの1種もしくは2種以上の非金属、またはNa、Kなどのアルカリ金属および／もしくはMg、Caなどのアルカリ土類金属の1種もしくは2種以上が固溶していてもよい。

【0023】

金属微粒子は、不純物として微量のFeを含有していることが好ましい。Feは、Fe以外の金属コロイド生成時に金属微粒子中に混入する不純物元素である。微量のFeが不純物として金属微粒子に混入していると、形成された透明導電膜の表面での導電性の分布がより均一かつ低抵抗になることが判明した。この効果を得るには、導電膜形成用組成物の全重量に対して0.0020~0.015 wtの量でFe元素が不純物として存在していることが好ましい。Feの量が0.015 wt%を超えると、成膜性に悪影響が出ることがある。

【0024】

金属微粒子は、一次粒子径が20 nm 以下のものを使用する。金属微粒子からなる導電膜は、前述したように、可視光透過性を確保するために膜厚を50 nm 以下と薄くする必要がある。そのため、金属微粒子の一次粒子径は、この膜厚より十分に小さい必要がある。一次粒子径20 nm を超える粒子が多量に存在すると、前述した膜ムラが発生し易くなり、成膜性が低下する。

【0025】

本明細書において「一次粒子径」とは、一次粒子径の分布において、上位5%と下位5%の一次粒子の粒子径を除外した一次粒子径の値を意味する。従って、上位5%を除外した残りの微粒子のうち、最大の微粒子の一次粒子径が20 nm 以下であればよい。

【0026】

分散液中の微粒子の一次粒子径は、例えば、TEM（透過型電子顕微鏡）により撮影した金属微粒子の写真から測定することができる。この方法で、例えば、ランダムに選択した100 個の金属微粒子の一次粒子径を測定し、大きい方から5 個の微粒子と小さい方から5 個の微粒子を除外した残りの微粒子の一次粒子径を、一次粒子径の測定値とする。そして、この一次粒子径の測定値のうちで最大の測定値が20 nm 以下であればよい。

【0027】

金属微粒子の一次粒子径の上限は好ましくは15 nm である。金属微粒子が一次粒子径15 nm を超える粒子を含有していないと、膜の透明性が向上する傾向がある。金属微粒子の粒度分布については特に制限はない。金属微粒子の一次粒子径は、金属コロイド生成時の反応条件により制御することができる。

【0028】

一次粒子径が20 nm 以下という超微細な金属微粒子は、従来より知られている金属コロイド生成の手法（例、保護コロイドの存在下で金属化合物を適当な還元剤により金属に還元させる）を利用して製造することができる。還元反応で副生した塩は、遠心分離／リパルプ法や透析法といった脱塩法により除去する。生成した金属微粒子は、金属コロイド、即ち、水系分散液（分散媒が水だけからなるか、または主に水からなる）の状態で得られる。

【0029】

この金属微粒子の水系分散液を、有機溶媒または有機溶媒と水で希釈して、金属微粒子の含有量を0.20～0.50wt%にする。このように金属微粒子の含有量を低くするのは、これから形成する膜の膜厚が50 nm 以下と非常に薄いためである。金属微粒子の含有量が0.50wt%を超えると、このように薄い膜の形成は困難とな

り、得られた膜の可視光透過性が低くなる上、成膜性も劣化して、膜ムラの発生防止が困難となる。金属微粒子の含有量が0.20wt%未満では、形成される膜が薄くなり過ぎて、膜の導電性が大きく低下する。金属微粒子の含有量は好ましくは0.25～0.40wt%の範囲内である。

【0030】

希釈後の溶媒中の水の含有量は特に制限されるものではないが、組成物の重量に対して20wt%以下、特に10wt%以下であることが好ましい。水が多過ぎると、膜の乾燥に時間がかかり、作業性が低下する。

【0031】

希釈に用いる有機溶媒は、希釈前の金属微粒子の分散媒が水含有していることから、少なくとも一部は水混和性の有機溶媒とすることが好ましい。また、成膜時の乾燥を早めるため、大部分（例、溶媒の60wt%以上）を沸点が85℃以下の溶媒から構成することが好ましい。

【0032】

特に好ましい水混和性有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の1価アルコールであるが、アセトン等のケトン類をはじめとする他の水混和性有機溶媒を使用することもできる。また、炭化水素、エーテル、エステル等を含む水不混和性の有機溶媒も、好ましくは水混和性有機溶媒と一緒に、使用することができる。希釈用有機溶媒として最も好ましいのは、メタノール、エタノール、またはこれらの混合溶媒である。中でも、揮発性の点から、メタノール単独、またはメタノールとエタノールとの混合溶媒が好ましい。

【0033】

しかし、前述したように、一次粒子径が20 nm以下の金属微粒子を含有する水系コロイドを単に上記のように揮発性の溶媒で希釈しただけでは、金属微粒子が凝集し易く、その分布がすぐに不均一になり易いため、導電膜形成用組成物として使用した時に成膜性が不十分となる。そのため、この組成物を十分に攪拌し、すぐに基体の塗布に使用したとしても、得られた透明導電膜は膜ムラが発生しがちである。

【0034】

本発明によれば、この膜ムラの発生を、(1) フッ素系界面活性剤、(2) 多価アルコールならびにポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体から選んだ1種もしくは2種以上、の一方または両方を添加することにより効果的に防止することができる。その詳しい機構は不明であるが、これらの添加剤により金属微粒子の分散状態が安定化され、凝集が起こりにくくなるため、成膜性が向上するものと推測される。

【0035】

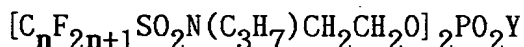
さらに、成膜性が向上し、金属微粒子が均一に分布した膜が形成されると、膜の導電性および可視光透過性も向上し、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega / \square$ 以下と低抵抗で、全可視光透過率が60%以上と可視光透過性が十分な透明導電膜を確実に形成することが可能になる。

【0036】

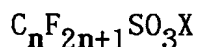
フッ素系界面活性剤とは、パーフルオロアルキル基を含有する界面活性剤である。パーフルオロアルキル基としては、炭素数6~9、特に7~8のものが好ましい。界面活性剤の種類は特に制限はないが、アニオン型のものが好ましい。

【0037】

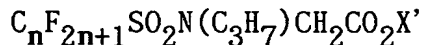
好ましいフッ素系界面活性剤の具体例は下記一般式で示されるものである：



($n=7$ または 8 , $Y=H$ または NH_4)、



($n=7$ または 8 , $X=H$, Na , K , Li または NH_4)、



($n=7$ または 8 , $X'=Na$ または K)、または



($n=7$ または 8 , $Z=H$, Na または NH_4)。

【0038】

フッ素系界面活性剤の添加量（2種以上を使用する場合には合計量）は、導電膜形成用組成物に対して0.0020~0.080 wt%の範囲内である。この量が0.0020wt

%を下回ると、膜ムラ発生の防止効果が不十分となり、0.080 wt%を上回ると、界面活性作用が強過ぎ、再び膜ムラの発生が起こるようになる。膜ムラの発生により、場合によっては導電性も低下する。フッ素系界面活性剤の添加量は好ましくは0.0025～0.060 wt%であり、より好ましくは0.0025～0.040 wt%である。

【0039】

多価アルコールならびにポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体（以下、これらを便宜上グリコール系溶媒と総称する）は、溶媒の1種として使用する。即ち、室温で液体のものを使用する。しかし、この種の溶媒は沸点が高い（最も低沸点のエチレングリコールモノメチルエーテルでも、沸点は124.5℃）ので、主溶媒としては不適切である。

【0040】

本発明で使用する上記グリコール系溶媒の具体例を挙げると次の通りである。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、およびグリセリンが例示される。ポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体としては、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、およびこれらのモノメチルエーテルおよびモノエチルエーテルが例示される。

【0041】

このグリコール系溶媒の添加量（2種以上を使用する場合には合計量）は、導電膜形成用組成物に対して0.10～3.0wt %である。やはり、この範囲より少なくても、多くても、成膜性が低下し、膜ムラの発生防止が不十分となり、導電性も低下することがある。グリコール系溶媒の添加量は、好ましくは0.15～2.5 wt%であり、より好ましくは0.50～2.0 wt%である。

【0042】

膜ムラの発生防止には、前述したフッ素系界面活性剤とグリコール系溶媒のいずれか一方だけを添加すれば十分に効果はあるが、その両者を一緒に添加すると効果はより確実となる。

【0043】

本発明の導電膜形成用組成物の必須成分は上記の通りであり、通常の塗料に存在させるバインダ（皮膜形成性成分）は存在させない。即ち、この導電膜形成用組成物は、代表的なバインダである有機樹脂や、無機バインダとして使用される加水分解性の有機金属化合物（例、エチルシリケート等のアルコキシシラン類）等を含わない。これらが存在すると成膜性が阻害される。バインダが存在しなくても、金属微粒子が非常に微細で凝集性が強いため、その凝集力だけで膜を形成することができる。

【0044】

ただし、バインダ以外の塗料添加剤は、成膜性や膜特性に悪影響を及ぼさなければ組成物中に含有させてもよい。このような添加剤の例としては、フッ素系以外の界面活性剤、カップリング剤、キレート形成能を利用したマスキング剤などがあり、いずれも金属微粒子の分散を安定化させる保護剤として機能する。これらも多量に添加すると成膜性に悪影響があるので、いずれも0.010 wt%以下とすることが好ましい。

【0045】

フッ素系以外の界面活性剤は、アニオン型、ノニオン型、カチオン型のいずれでもよい。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤から選んだ1種もしくは2種以上が使用できる。マスキング剤の例は、クエン酸、EDTA、酢酸、シュウ酸、またはこれらの塩である。

【0046】

本発明の導電膜形成用組成物を基体に塗布し、乾燥して溶媒を除去すると、実質的に金属微粒子のみからなる（界面活性剤等の有機添加剤の一部は残留する）金属微粒子質の透明導電膜（金属微粒子膜）が基体上に形成される。

【0047】

塗布法はスピンコート法が好ましいが、均一に成膜できれば他の塗布法も採用できる。乾燥は、溶媒の沸点により、加熱乾燥でも常温乾燥でもよい。溶媒の沸点が低い場合には、回転時間を十分にとるか、および／または基体を予熱してお

くことにより、スピコート中に乾燥を終了させることができる。予熱する場合の温度は25～80℃程度が適当である。後述するように上層を形成する場合には、溶媒は完全に除去する必要はなく、一部が残っていてもよい。

【0048】

この金属微粒子膜の膜厚は50 nm 以下とすることが好ましい。それにより、全可視光透過率が60%以上という全可視光透過性を備えた透明導電膜が得られる。但し、この金属微粒子膜は、金属膜に固有の反射性により、外観上は透明膜であるようには見えないので、ブラウン管やディスプレイの画像表示部に適用するのには適していない。

【0049】

この金属微粒子膜の好ましい膜厚は8～50 nm の範囲であり、より好ましくは10～30 nm である。膜厚が薄すぎると、十分な導電性が確保できない。膜厚は、組成物中の金属微粒子の一次粒子径および濃度、成膜条件（例、スピコートの回転数）、ならびに基体の温度により制御することができる。

【0050】

この金属微粒子膜の導電性は、上記のように成膜しただけでは、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下にならず、多くは $1 \times 10^5 \Omega/\square$ 以上と高くなる。表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下になるまで低抵抗化したい場合には、この金属微粒子膜を250℃以上の温度で熱処理すればよい。熱処理温度は好ましくは250～450℃である。熱処理は通常は大気中で実施すればよいが、易酸化性の金属の場合には、温度によっては不活性ガス等の非酸化性雰囲気中で熱処理する必要がある。この熱処理により、金属微粒子間の導通が改善されて導電性が高まり、表面抵抗を $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $1 \times 10^2 \Omega/\square$ 以下に下げることができる。

【0051】

こうして得られる金属微粒子膜は、例えば、窓ガラスや自動車ガラスに適用することができ、またショーウィンドウやガラス間仕切りの装飾等にも使用できる。さらに、導電ペーストとして、ディスプレイ用透明電極の導電回路の作製等にも有用である。

【0052】

この金属微粒子膜は、実質的に金属微粒子だけから構成され、バインダで結合されていないため、膜強度は十分ではない。また、金属微粒子膜は上記のように反射性が高いため、画像表示部に適用するのには適していない。

【0053】

これらの点は、この金属微粒子膜を下層とし、その上層にシリカ質皮膜を形成した2層膜とすることにより解決することができる。上層のシリカ質皮膜は、シリカ前駆体溶液を金属微粒子膜に含浸させ、次いで加熱による焼付けを行って、含浸させたシリカ前駆体をシリカに転化させることにより形成できる。シリカ前駆体溶液としては、加水分解によりシリカになる加水分解性シラン化合物またはその部分加水分解物を含有する溶液（シリカゾルを含む）が使用できる。

【0054】

この含浸も、スピコート法により行うことが好ましい。その場合、1台のスピコート上で、基体の上に下層となる金属微粒子膜を形成する上記導電膜形成用組成物と、上層となる上記のシリカ前駆体溶液を順に滴下して塗布を行えばよく、2層膜といっても、塗布作業は一度で済むので簡便である。なお、この場合も、基体を予熱してからスピコートすると、成膜が迅速に終了する。

【0055】

焼付け温度は、一般に140℃以上であればよく、上限は基体により異なる。例えば、ブラウン管の場合には、寸法精度や蛍光体の脱落防止のため250℃以下、特に200℃以下とすることが好ましい。他のディスプレイ装置の場合にも、同様に表示機能成分に悪影響を生じないような温度とする必要がある。

【0056】

含浸させたシリカ前駆体溶液の一部は、金属微粒子膜の粒子間隙に浸透して金属微粒子を結合するバインダの作用をするので、この膜の膜強度は著しく向上する。但し、この含浸中に金属微粒子が動くことはないので、金属微粒子は密に接触した状態で、その隙間をシリカ質バインダが埋めるだけであり、屈折率はやはり高いままである。

【0057】

一方、含浸により微粒子の隙間に浸透しきれなかった残りの溶液は、金属微粒子膜の上で、上層となるシリカ質皮膜を形成する。このシリカ質皮膜は、従来技術から知られるように低屈折率である。従って、得られた2層膜は、上層と下層の屈折率差から低反射性を示し、反射光が少なくなることで、膜の外観も透明性が出てくる。即ち、シリカ質の上層をオーバーコートすることにより、金属微粒子膜の透明性をいかすことが可能になる。

【0058】

シリカ質皮膜の形成に用いるシリカ前駆体として有用な加水分解シラン化合物は、アルコキシシランが好ましいが、ハロシランも使用できる。アルコキシシランには、テトラエトキシシラン(=エチルシリケート)、テトラプロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、クロルトリメトキシシラン等の加水分解性の基以外の官能基を有しないものの他に、シランカップリング剤として知られる官能基を含有するアルコキシシランも含まれる。

【0059】

好ましいアルコキシシランは、価格面からエチルシリケートであり、短時間で焼付けが終了するように、これを予め部分加水分解させ、シリカゾルと呼ばれる状態で使用することが好ましい。加水分解性シラン化合物をそのまま使用する場合には、加水分解を促進させるため、溶液中に少量の加水分解触媒(通常は酸)と水を含有させることが好ましい。

【0060】

この2層膜の好ましい膜厚は、下層は前述したように8~50 nmであり、上層は10~150 nmである。上層のより好ましい膜厚は30~110 nmである。上層の膜厚は、使用する溶液の粘度やスピンコート条件により制御できる。シリカゾルを使用する場合、シリカゾルの粘度は0.8~10 cps、特に1.0~4.0 cpsの範囲内が好ましい。

【0061】

この2層膜は、上記のように低反射性であり、しかも金属微粒子膜による導電

等の基体上に本発明の透明導電膜を形成することもできる。

【0066】

好ましい透明基体は、防眩性と電磁波シールド性の付与が求められているものであり、例えば、TVやコンピュータ等の表示装置に用いるブラウン管、さらにはプラズマディスプレイ、ELディスプレイ、液晶ディスプレイ等のディスプレイ装置の画像表示部であり、この場合には前述したように、金属微粒子膜にシリカ質皮膜をオーバーコートした2層膜、またはさらに最上層としてシリカ質微細凹凸膜を形成したものを適用する。全可視光透過率が60%以上あるので、画面はやや暗くなるが、視認性は阻害されない。むしろ、画面がやや暗くなることで画像の視認性はかえって向上する。さらに、上記のシリカ質の上層やその上の微細凹凸層を形成することにより防眩性を付与できるので、画面が非常に見やすくなる。また、透明導電膜により電磁波シールド性が付与されるので、周囲の放射線による装置の誤動作や、装置から出る電磁波による人体や周囲機器への悪影響を防止することができる。

【0067】

【実施例】

(実施例1)

導電膜形成用組成物の調製

コロイド的手法（保護コロイドの存在下で金属化合物を還元剤と反応させて還元する方法）により各種金属微粒子の水系分散液を調製し、金属微粒子の一次粒子径をTEMにより測定した。

【0068】

この金属微粒子の水系分散液を、フッ素系界面活性剤を含有する有機溶媒と場合により水で希釈し、プロペラ型攪拌機により十分に攪拌して、表1に示す組成の導電膜形成用組成物を得た。この組成物中のFe含有量を、ICP（高周波プラズマ発光分析法）により測定した。有機溶媒は、主溶媒と少量のグリコール系溶媒との混合溶媒であった。但し、一部の実施例では、フッ素系界面活性剤とグリコール系溶媒の一方を省略した。

性と透明性とを備えている。導電性に関しては、シリカ質の上層が薄いため上層による導電性の阻害は少なく、かえって上層の焼付けによる収縮によって下層の金属微粒子に内部応力が加わり、導通がよくなるため、熱処理していない金属微粒子膜単独に比べて導電性は向上する。その結果、表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と、電磁波シールドに望ましい低抵抗の透明導電膜となる。また、透明性も、金属微粒子膜の反射がなくなること、むしろ向上する。

【0062】

そのため、この2層膜は、電磁波シールド機能と防眩機能（外部映像や光源の映り込み防止）の両機能を発揮することができ、ブラウン管や各種ディスプレイ装置の画像表示部に適用するのに適している。但し、反射スペクトルが平坦ではなく、可視域の短波長側の反射率が高くなるため、画像の色調がやや青ないし青紫に変化するので、画像品質がやや阻害される。

【0063】

この2層膜の上に、さらにシリカ前駆体溶液をスプレーしてシリカ質微細凹凸層を形成すると、反射スペクトルが平坦になり、上記の画像の色調変化がなくなり、表面の反射光の散乱により防眩性も改善されることが判明した。微細凹凸の高さ（凸部と凹部との高低差）は50～200 Å程度とすることが好ましい。

【0064】

このスプレーの目的は表面に微細凹凸を形成することであるから、被覆量はごく少量（例、オーバーコートで1/4程度以下）でよい。スプレーに用いるシリカ前駆体は、上層シリカ質皮膜のオーバーコートに用いたものと同様でよく、やはりエチルシリケートまたはその部分加水分解物が最も好ましい。溶液中のシリカ前駆体の濃度は、 SiO_2 換算で好ましくは0.5～1.0 wt%、より好ましくは0.6～0.8 wt%である。成膜を促進するため、このスプレーの前に基体を予熱しておいてもよい。

【0065】

本発明の導電膜形成用組成物を適用する基体は特に制限されず、必ずしも透明でなくてもよいが、その上に形成するのが透明導電膜であるので、透明基体を使用することが好ましい。代表的な透明基体はガラスであるが、透明プラスチック

【0069】

ここで、表1に示したフッ素系界面活性剤および各溶媒の記号の意味は次の通りである。

フッ素系界面活性剤

F1: $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{PO}_2\text{H}$

F2: $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$

F3: $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{K}$

F4: $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{Na}$

グリコール系溶媒

①多価アルコール

EG : エチレングリコール

PG : プロピレングリコール

G : グリセリン

TMG : トリメチレングリコール

②ポリアルキレングリコールと誘導体

DEG : ジエチレングリコール

DEGM: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

DEGE: ジエチレングリコールモノエチルエーテル

DPGM: ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

DPGE: ジプロピレングリコールモノエチルエーテル

EGME: エチレングリコールモノメチルエーテル

主溶媒 (%は重量%)

S1: メタノール100 %

S2: メタノール75%/エタノール25%の混合溶媒

S3: メタノール50%/エタノール50%の混合溶媒。

【0070】

成膜方法

100 mm×100 mm×厚さ2.8 mmのガラス基体をオーブン中で40℃に予熱した後、スピンコーターにセットして150 rpm で回転させ、上で調製した導電膜形成用組

成物を2cc滴下して90秒間回転させた後、再びオープン中で40℃に加熱し、上層形成用のシリカ前駆体溶液を同じ条件でスピンコートした。その後、オープン中で200℃に20分間加熱して、下層が金属微粒子膜、上層がシリカ質皮膜からなる2層膜を基体上に形成した。

【0071】

上層の形成に用いたシリカ前駆体溶液は、三菱マテリアル社製シリカコート液SC-100H（エチルシリケートの加水分解により得られた SiO_2 換算濃度1.00wt%のシリカゾル）をメタノールで SiO_2 換算濃度が0.70wt%になるように希釈した溶液であり、液の粘度は1.65 cpsであった。

【0072】

得られた透明導電膜の断面をSEM（走査式電子顕微鏡）で観察したところ、いずれも下層が金属微粒子膜、上層がシリカ膜からなる2層膜であることを確認した。このSEM写真から上層と下層の膜厚を測定した結果と、この2層膜の膜特性を次のようにして測定した結果を表1に併せて示す。

【0073】

表面抵抗：四探針法（ロレスタAP：三菱油化製）により測定した。

可視光透過率：自記分光光度計（U-4000型：日立製作所製）により波長550 nmで光透過率を測定した。なお、可視光透過率は550 nmでの測定値を示した。本発明の金属微粒子の場合、550 nmの可視光透過率が全可視光透過率とほぼ一致することが経験的に確かめられている。

【0074】

成膜性：透明導電膜の外観を目視観察して、色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラの有無について検査した。結果は、ガラス基体の背面に黒色ビニルテープ（日東電工社製No.21）を貼り、30cmの距離から目視観察して、上述したような膜ムラが認められない場合を○、認められた場合を×と評価した。

【0075】

総合判定として、表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、全可視光透過率が60%以上、成膜性が○の全てを満たす場合を○、この条件が1つでも欠けると×と判定した。

なお、表1には、金属微粒子の一次粒子径または導電膜形成用組成物の組成が本発明の範囲外である比較例の結果も一緒に示す。

【0076】

【表1-1】

区 分	試 験 No.	導 電 膜 形 成 用 組 成 物										導 電 膜 の 膜 特 性						
		金 属 微 粒 子			F系活性剤 ³⁾ wt%	水 wt%	γ-1系溶媒		主溶媒		膜厚(mm) 上 下	可視光 透過率 (%)	表面抵抗 (Ω/□)	成 膜 性	判 定			
		種類 ¹⁾	粒径 ²⁾	wt%			Fe(wt%)	種類	wt%	種類						wt%		
		Au	3~12	0.22	0	F2	0.0070	3.48	G	0.50	S2	残部	17	12	74.3	9.1×10 ²	○	○
		Ag	3~10	0.30	0.0023	F1	0.0023	4.75	DPCM DPGE	0.50	S1	残部	19	90	73.5	5.2×10 ²	○	○
		Ag	5~18	0.35	0.0146	F3	0.0022	5.54	TMC EG	0.20 1.00	S1	残部	23	94	68.5	1.8×10 ²	○	○
		Ag	5~18	0.50	0.0022	F2	0.0750	7.91	DECM DEGE EG	0.50 0.10 2.40	S1	残部	39	106	61.5	7.9×10 ¹	○	○
		Pd	3~8	0.40	0.0009	P4 P2	0.0025 0.0050	6.30	DEC	0.50	S1	残部	41	98	62.1	1.1×10 ²	○	○
		Pt	5~16	0.30	0.0011	F1 F2	0.0010 0.0040	4.75	EG	0.75	S2	残部	22	80	70.2	3.0×10 ²	○	○
		Ru	3~10	0.35	0.0030	F2	0.0075	5.54	DEC	0.80	S1	残部	26	96	63.8	5.0×10 ²	○	○
		Ru	3~10	0.30	0.0011	F2	0.0065	10.00	EG PG	0.50 0.50	S1	残部	23	98	71.3	6.1×10 ²	○	○
		Ru	3~10	0.32	0.0008	F2	0.0045	5.07	PG	1.00	S1	残部	25	95	70.6	4.9×10 ²	○	○
		Rh	3~12	0.34	0.0012	F2	0.0060	5.38	PG	1.00	S1	残部	28	98	65.2	6.8×10 ²	○	○
		Au/Pd (72/28)	6~16	0.31	0.0008	—	—	4.91	EG	1.50	S1	残部	33	53	64.4	4.0×10 ²	○	○
		Au/Ni (36/64)	6~19	0.32	0.0140	F3	0.0025	5.07	—	—	S2	残部	43	145	63.3	6.6×10 ²	○	○
		Au/Cu (24/76)	7~18	0.34	0.0142	P4	0.0025	5.38	—	—	S2	残部	48	127	62.8	6.8×10 ²	○	○
		Ag/Pd (91/09)	3~11	0.28	0.0023	F2	0.0047	4.43	PG	1.00	S3	残部	21	97	71.5	2.7×10 ²	○	○

(注) ¹⁾ 2種類の混合物の場合、下段のカッコ内の混合比は重量比；²⁾ TEMで測定した一次粒子径；³⁾ フッ素界面活性剤。

【0077】

【表1-2】

区 分	試 験 No.	導 電 膜 形 成 用 組 成 物										導 電 膜 の 膜 特 性						
		金 属 微 粒 子			F系活性剤 ³⁾		水		γ-ブチル系溶媒		主溶媒		膜厚(mm)	可視光 透過率 (%)	表面抵抗 (Ω/□)	成 膜 性	判 定	
		種類 ¹⁾	粒径 ²⁾	wt%	Fe(wt%)	種類	wt%	種類	wt%	種類	wt%							
												上	下					
本 発 明 例	15	Ag/Pd (82/18)	3~7	0.24	0.0021	—	—	3.80	EG	1.00	S2	残部	9	87	76.3	6.8×10 ²	○	○
	16	Ag/Pd (82/18)	3~7	0.29	0.0022	F2	0.0048	4.59	—	—	S3	残部	18	95	71.8	3.1×10 ²	○	○
	17	Ag/Ru (83/17)	3~10	0.28	0.0013	F2	0.0110	14.5	PG EG	0.50 0.30	S1	残部	24	88	68.5	4.0×10 ²	○	○
	18	Ag/Ru (83/17)	3~10	0.30	0.0008	F2	0.0050	4.75	PG	1.00	S3	残部	19	95	72.1	4.5×10 ²	○	○
	19	Ag/Ru (74/26)	3~12	0.31	0.0007	F2	0.0050	4.91	EG	1.50	S3	残部	22	90	70.0	4.8×10 ²	○	○
比 較 例	20	Ag/Rh (84/16)	3~14	0.35	0.0008	F2	0.0050	5.54	EG	1.00	S3	残部	20	97	71.1	6.8×10 ²	○	○
	21	Au	8~28	0.30	0.0025	F2	0.0130	4.75	G	0.50	S2	残部	26	88	63.3	4.1×10 ³	×	×
	22	Ag	3~6	0.18	0.0030	F2	0.0030	5.01	PG	1.00	S3	残部	7	93	82.8	1.8×10 ³	○	×
	23	Ag	3~16	0.53	0.0025	F2	0.0130	10.00	PG	1.00	S3	残部	54	102	41.1	1.8×10 ³	×	×
	24	Pl	3~12	0.30	0.0012	—	0	4.75	—	0	S3	残部	17	87	71.1	2.8×10 ⁴	×	×
	25	Ru	3~10	0.30	0.0028	F3	0.0015	4.75	DPGM	0.08	S2	残部	23	95	65.1	2.1×10 ³	×	×
	26	Rh	3~12	0.30	0.0026	F4	0.0015	4.75	DEGE	0.08	S2	残部	22	156	66.8	9.1×10 ²	×	×
	27	Ag/Pd (91/09)	3~10	0.30	0.0025	F1	0.0850	4.75	EG	1.50	S1	残部	18	97	68.1	8.8×10 ²	×	×
	28	Ag/Pd (91/09)	3~10	0.30	0.0025	F3	0.0050	4.75	DEG	3.15	S3	残部	36	90	61.1	1.8×10 ³	×	×
	29	Ag/Ru (83/17)	3~10	0.30	0.0028	F4	0.0050	4.75	PG	3.10	S3	残部	26	7	63.0	3.8×10 ³	×	×

(注) ¹⁾ 2種類の混合物の場合、下段のカッコ内の混合比は重量比；²⁾ TEMで測定した一次粒子径；³⁾ フッ素界面活性剤。
下線の数値は本発明の範囲外

【0078】

表1からわかるように、本発明の導電膜形成用組成物は成膜性が改善され、金

属微粒子膜に見られる商品性に影響するような膜ムラの発生が防止できる。また、表面抵抗値は $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と電磁波シールドに十分な低抵抗を有し、透明性についても全可視光透過率が60%以上あるので、ブラウン管や他のディスプレイ装置の画像の視認性は十分に確保される。

【0079】

これに対して、金属微粒子が20 nm を超える一次粒子を含有していると、成膜性が劣り、膜ムラが発生するようになる上、膜の導電性も著しく低下する。金属微粒子の含有量が少なすぎると膜の導電性が著しく低下し、この含有量が多すぎると、成膜性と可視光透過性が劣化する。

【0080】

その他の比較例は、フッ素系界面活性剤および／またはグリコール系溶媒の量が本発明の範囲外となった例であるが、いずれも成膜性が悪く、導電性にも場合により悪影響がある。

図1に成膜性が良好な場合（試験No.9）の2層型透明導電膜の光学顕微鏡写真を、図2に成膜性が不良の場合（試験No.23）の2層型透明導電膜の光学顕微鏡写真を示す（倍率はいずれも10倍）。

【0081】

また、図3に試験No.14の2層膜の断面SEM写真を、図4に試験No.14の2層膜の反射スペクトルを示す。最低反射率が低く、低反射性であることがわかる。その他の本発明に係る2層型透明導電膜も、すべてほぼ同レベルの低反射性を備えていた。

【0082】

（実施例2）

実施例1で形成した2層型透明導電膜を有するガラス基体を60℃に予熱し、その膜表面にの表面に、エタノール／イソプロパノール／ブタノール／0.05N 硝酸の重量比5／2／1／1の混合溶媒中の0.5 wt%エチルシリケート溶液を2秒間スプレーし、160℃で10分間焼付けした。

【0083】

試験No.14の2層膜にスプレーした後の反射スペクトルを図5に示す。図4と

図5の比較から、スプレーにより2層膜の上に微細凹凸層を形成すると、可視光短波長域(400 nm以下)の反射率が著しく低減し、反射スペクトルが平坦になったことがわかる。

【0084】

(実施例3)

実施例1と同様にして、試験No. 3, 7, 14, 17の金属微粒子膜を単層でガラス基体上に形成し、大気中で300℃に10分間加熱して熱処理した。熱処理前と熱処理後のこれらの金属微粒子膜の表面抵抗の測定結果は次の通りであった。熱処理により低抵抗になり、導電性が向上したことがわかる。

【0085】

【表2】

試験No.	金属種	表面抵抗 (Ω/\square)	
		熱処理前	熱処理後
3	Ag	8.9×10^6	5.2×10^1
7	Ru	1.2×10^7	6.1×10^1
14	Ag/Pd (91/9)	9.5×10^5	2.7×10^1
17	Ag/Ru (83/17)	8.1×10^6	3.8×10^1

【0086】

【発明の効果】

本発明の金属微粒子含有導電膜形成用組成物は成膜性が改善されており、商品価値をなくしてしまうような色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラを発生させずに、金属微粒子からなる透明導電膜を容易に形成することができる。得られた透明導電膜は、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と低抵抗で、帯電防止性はもちろん、電磁波シールド機能も基体に付与することができる。

【0087】

また、透明性に関しても、導電膜の膜厚が50 nm以下であれば、全可視光透過率が60%以上となり、基体がブラウン管や各種ディスプレイの画像表示部であっても、画面を見にくくするほど暗くすることはない。さらに、この導電膜の上層にシリカ質皮膜を形成し、好ましくはその上にさらにシリカ質の微細凹凸層を形成すると、膜の反射性が低くなり、防眩性も付与されるので、画面が非常に見や

すくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の導電膜形成用組成物から形成した金属微粒子膜の上にシリカ質皮膜をオーバーコートした透明導電膜の外観を示す光学顕微鏡写真(a) およびその模式図(b)。

【図 2】

比較例の導電膜形成用組成物から形成した同様の 2 層透明導電膜の外観を示す光学顕微鏡写真(a) およびその模式図(b)。

【図 3】

本発明の導電膜形成用組成物から形成した金属微粒子膜の上にシリカ質皮膜をオーバーコートした透明導電膜の断面 SEM 写真(a) およびその模式図(b)。

【図 4】

図 3 の透明導電膜の反射スペクトル。

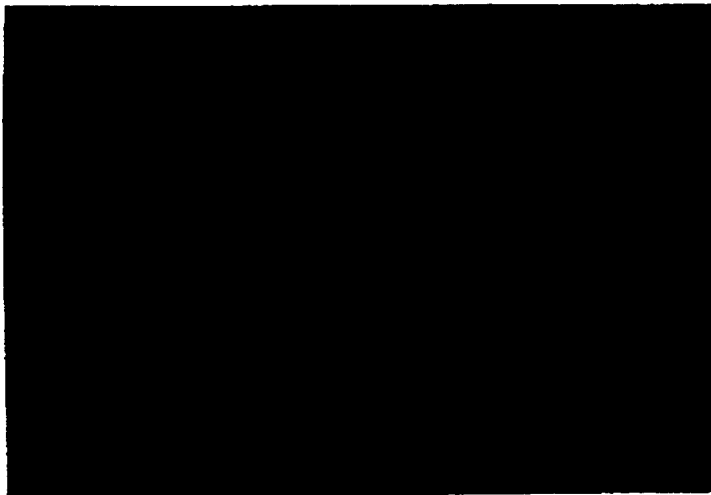
【図 5】

図 3 と同じ 2 層透明導電膜の上にさらにシリカ質微細凹凸層を形成した膜の反射スペクトル。

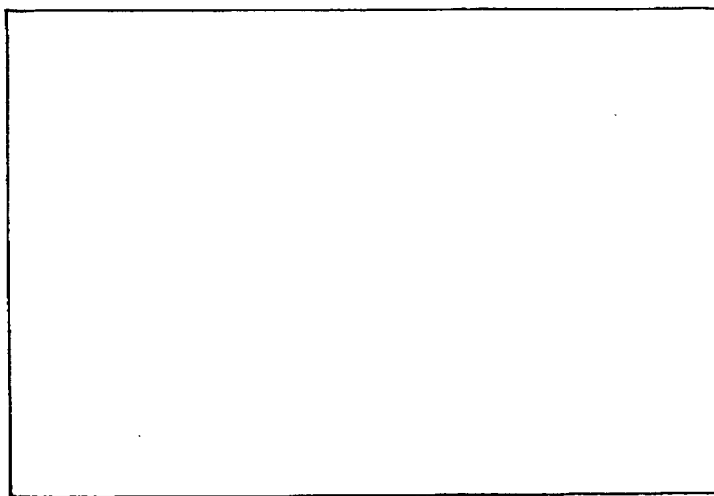
【書類名】 図面

【図1】

(a)



(b)

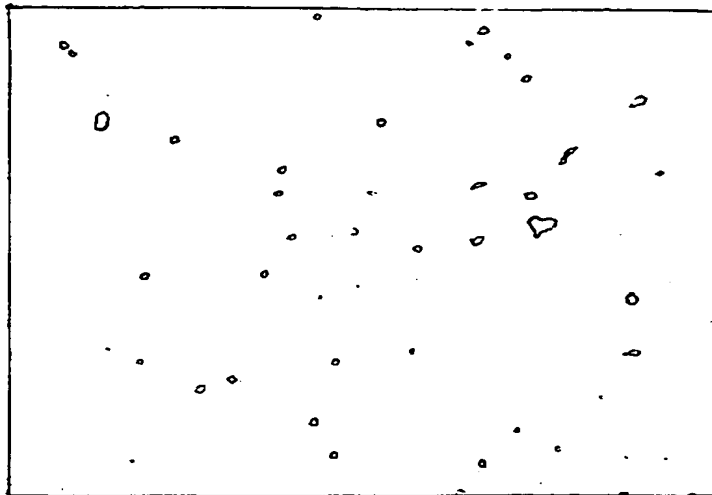


【図2】

(a)

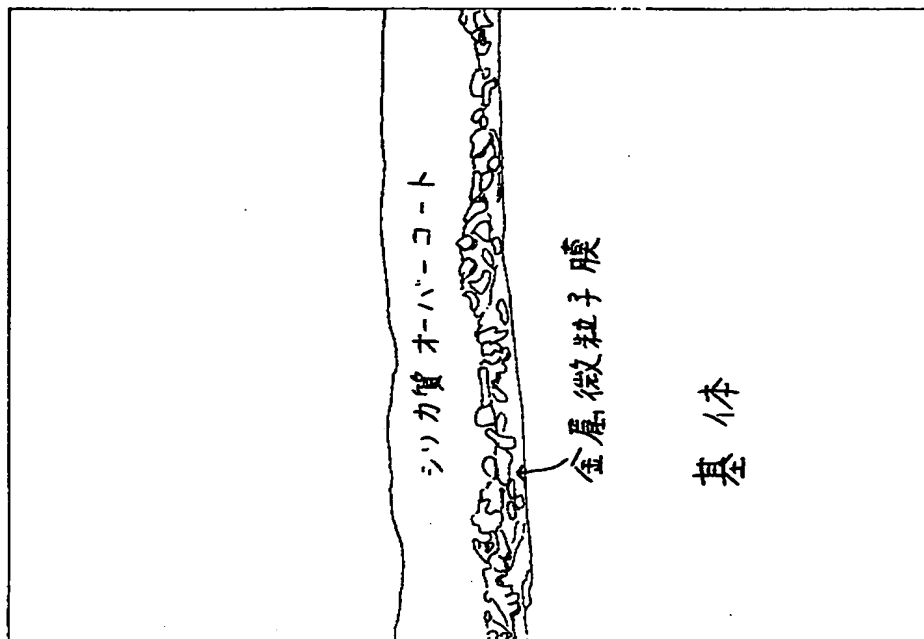


(b)



【図3】

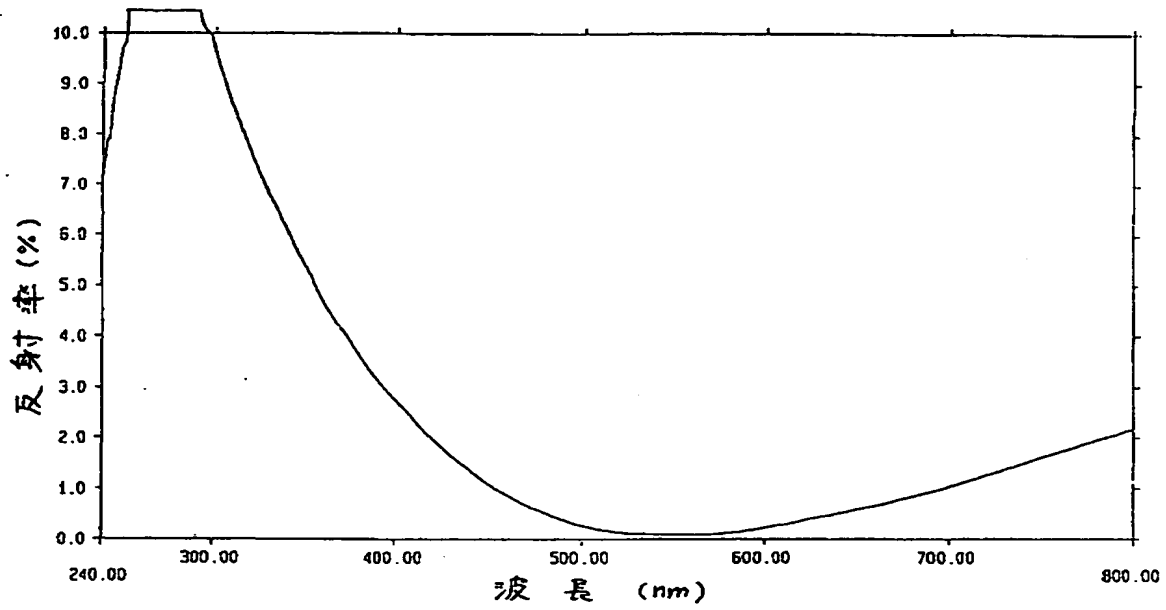
(b)



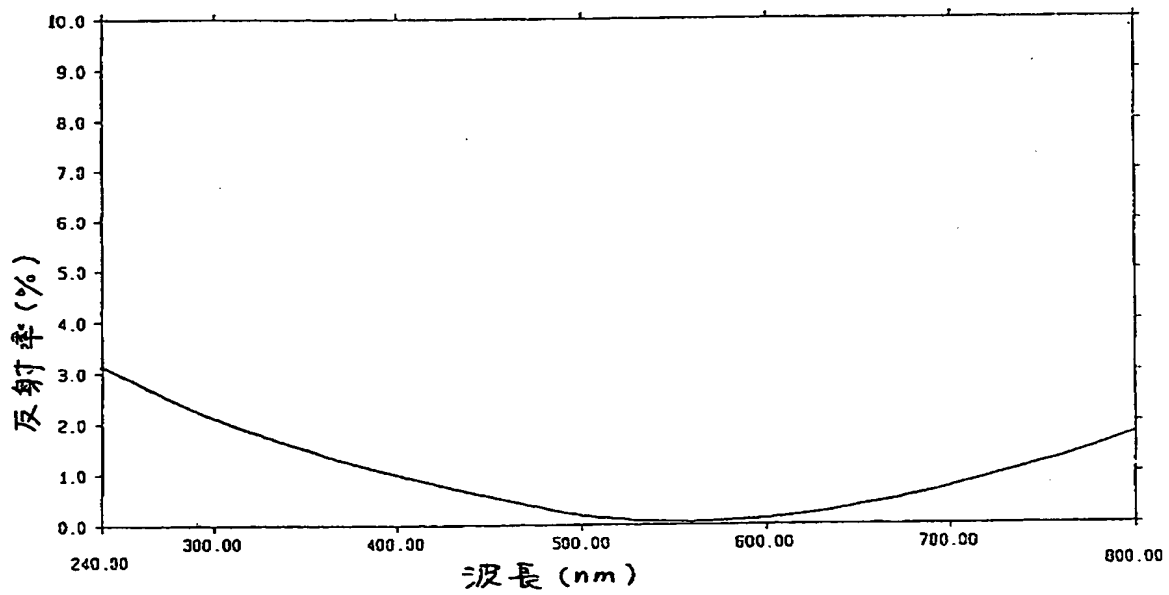
(a)



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ブラウン管等に適用する金属微粒子からなる導電膜において、商品性に影響する膜ムラの発生を防止し、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と低抵抗で、全可視光透過率が60%以上の膜を形成する。

【解決手段】 一次粒子径が20 nm以下の金属微粒子0.20~0.50wt%が分散した分散液からなり、分散媒がフッ素含有界面活性剤0.0020~0.080 wt%を含有するか、および/または多価アルコールならびにポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体を0.10~3.0 wt%含有する、バインダを含有しない組成物を基体に塗布し、乾燥して金属微粒子膜を形成する。その上にシリカ質の上層皮膜を形成し、好ましくはさらにスプレー法でシリカ質微細凹凸層を形成すると、膜が低反射性になり、防眩性が付与される。

【選択図】 図3

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000006264
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100081352
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル
広瀬内外特許事務所
【氏名又は名称】 広瀬 章一

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 M11X146P

【提出日】 平成 9年 9月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 平成 9年特許願第241410号

【補正をする者】

 【事件との関係】 特許出願人

 【識別番号】 000006264

 【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081352

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 広瀬 章一

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 図面

 【補正対象項目名】 図 1

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 1

【手続補正 2】

 【補正対象書類名】 図面

 【補正対象項目名】 図 2

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 2

【手続補正 3】

 【補正対象書類名】 図面

 【補正対象項目名】 図 3

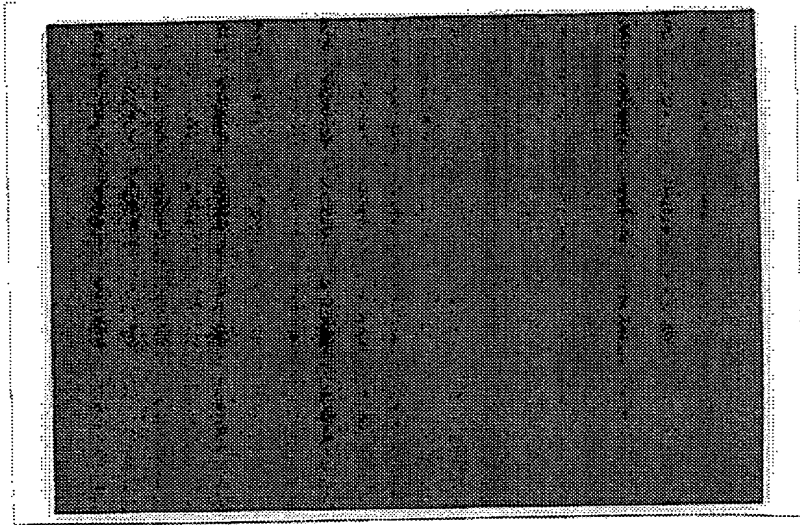
 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 3

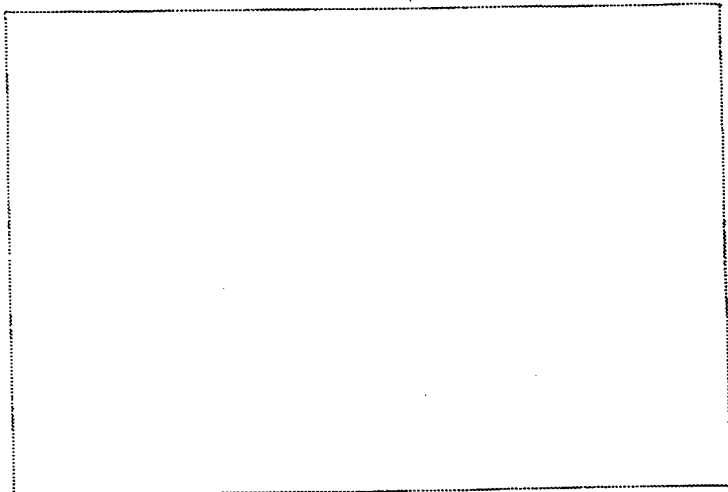
【図1】

図面代用写真

(a)



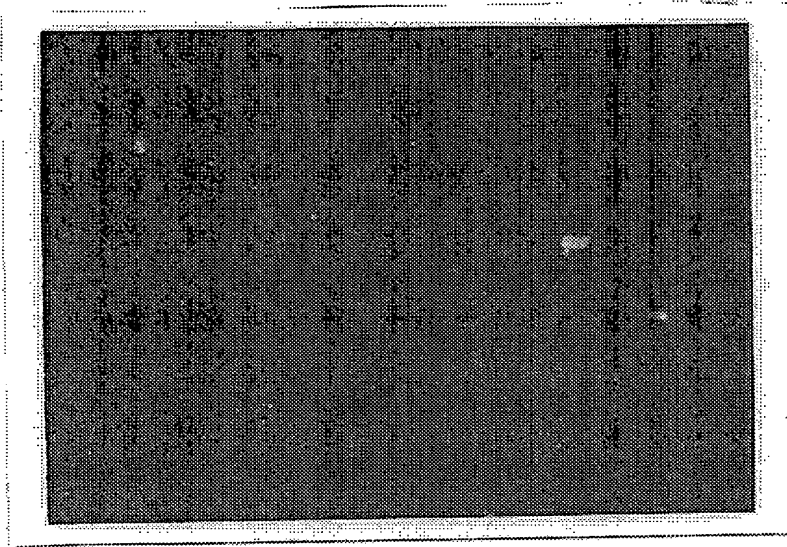
(b)



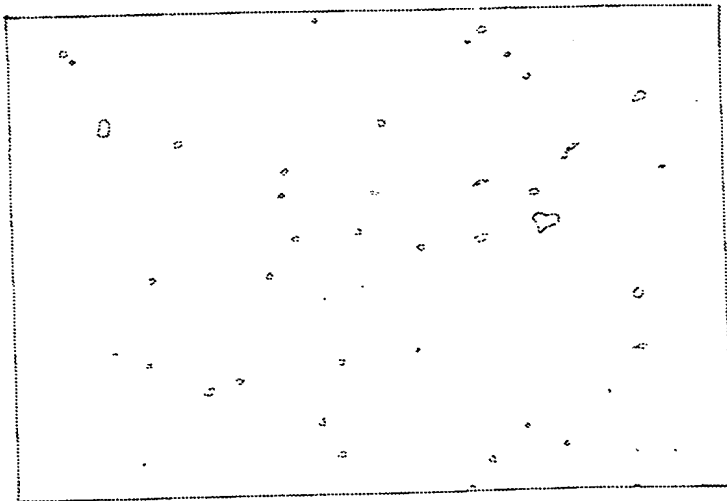
【図2】

図面代用写真

(a)

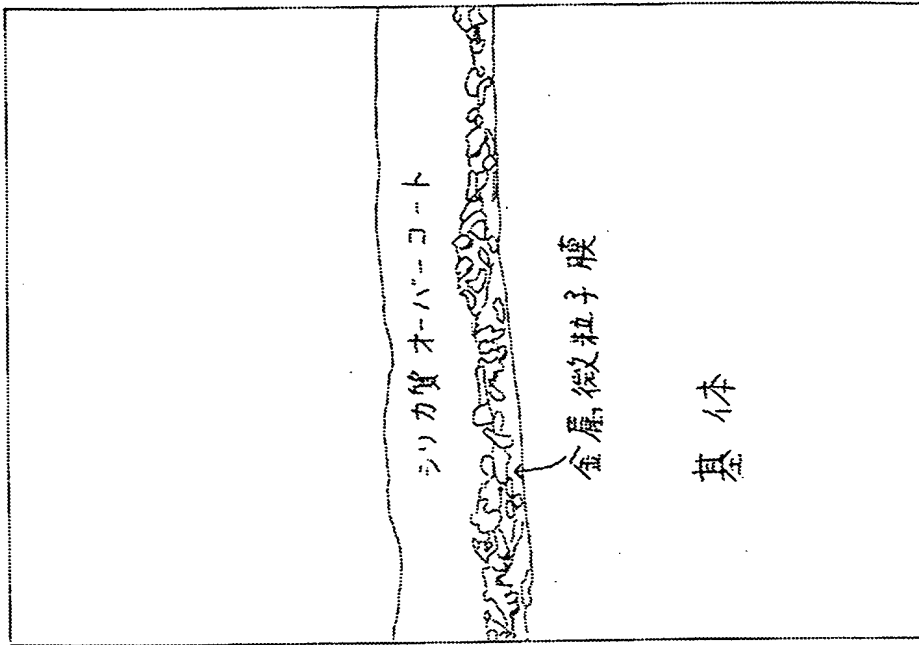


(b)



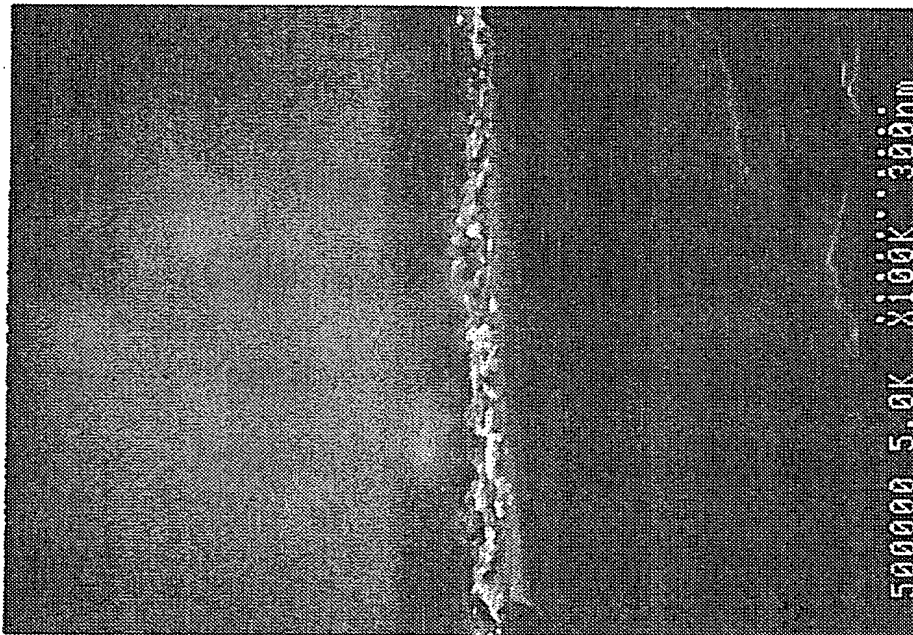
【図3】

(b)



図面代用写真

(a)



【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000006264

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081352

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル
広瀬内外特許事務所

【氏名又は名称】 広瀬 章一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社